

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-100357
(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-289763 (71)Applicant : SEIMI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 25.09.2000 (72)Inventor : KAZUHARA MANABU
SUNAHARA KAZUO
KIMURA TAKASHI
MIHARA TAKUYA

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive electrode material for non-aqueous electrolyte secondary batteries which makes usage in a large voltage range enable, has high capacity, has excellent durability in charge/discharge-electricity cycle, and has high safety.

SOLUTION: In the lithium secondary battery equipped with the positive electrode active material layer which has a lithium transition metal complex oxide as a principal component, the above lithium transition metal complex oxide is constituted of a mixture with a lithium-nickel-manganese-M complex having R-3m rhomb structure expressed by $LixNiyMn1-y-zMzO_2$ (however, x is $0.9 \leq x \leq 1.2$, y is $0.40 \leq y \leq 0.60$, and z is $0 \leq z \leq 0.2$, and M is chosen from either of Fe, Co, Cr, or Al), and a lithium-cobalt complex having R-3m rhomb structure expressed by $LixCoO_2$ (however, x is $0.9 \leq x \leq 1.1$).

(19)日本国特許庁 (J P)

(22) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-100357

(P2002-100357A)

(43)公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(61)Int.Cl.

H 01 M
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M
4/02
10/40

テ-73-ド*(参考)
5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2000-289763(P2000-289763)

(22)出願日

平成12年9月25日(2000.9.25)

(71)出願人 000108030

セイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72)発明者 数原 学

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内

(72)発明者 砂原 一夫

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内

(74)代理人 100083404

弁理士 大原 拓也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を得る。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活性物質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物に、R-3 m菱面体構造を有しLi_xNi_yMn_z-_{x-y}M_xO₂（ただし、xは0.9≤x≤1.2、yは0.40≤y≤0.60、zは0≤z≤0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物と、R-3 m菱面体構造を有し、Li_xCoO₂（ただし、xは0.9≤x≤1.1である。）で表されるリチウム-コバルト複合酸化物との混合物を用いる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活性質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_{1-x-y} \text{M}_z \text{O}_2$ （ただし、 x は0.9≤ x ≤1.2、 y は0.40≤ y ≤0.60、 z は0≤ z ≤0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物と、R-3m菱面体構造を有し、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ （ただし、 x は0.9≤ x ≤1.1である。）で表されるリチウム-コバルト複合酸化物との混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 上記混合物中の上記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物の含有量が20～70重量%であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 上記混合物の粉体プレス密度が3.0g/cm³以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 上記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物がR-3m菱面体構造であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改良された正極活性質層を備えたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活性質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

【0003】 その中で特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活性質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活性質とを組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】 一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活性質は、主活性質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを固溶させたR-3m菱面体岩塙層状複合酸化物を正極活性質に用いた非水電解液二次電池は、それそれ140～160mAh/gおよび180～200mAh/gと比較的

高い容量密度を達成できるとともに、2.5～4.3Vといった高い電圧域では良好な可逆性を示す。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電池を加熱した際に、充電時の正極活性質と電解液溶媒との反応により電池が発熱し易い問題や、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活性質のコストが高くなる問題がある。一方、比較的安価なマンガンを原料とする LiMn_2O_4 からなるスピネル型複合酸化物を活性質に用いた非水電解液二次電池は、充電時の正極活性質と電解液溶媒との反応により電池が比較的発熱しにくいものの、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活性質にくらべ100～120mAh/gと低く、充放電サイクル耐久性が乏しいという課題があるとともに、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化する課題もある。

【0006】 これらの単独のリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性質として使用する代わりに、斜方晶系の LiMnO_2 と、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 からなる群より選択される少なくとも一種のリチウム-遷移金属複合酸化物を混合することが特開平9-180718号公報に提案されている。かかる混合物を用いた電池は LiMnO_2 に起因して、充放電サイクル耐久性が不足する問題がある。

【0007】 また、特開平11-3698号公報には LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 および LiCoO_2 の3種混合物からなるリチウム二次電池が提案されている。かかる LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 および LiCoO_2 の3種混合物を用いた電池は充放電電圧4.3～3.0V範囲では単位重量当たりの LiMn_2O_4 の放電容量が低いので必然的に混合物も放電容量が低い問題がある。

【0008】 本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性的非水電解液二次電池用正極材料を用いた高エネルギー密度かつ高電流放電特性の良い非水電解液二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活性質層を備えたリチウム二次電池において、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、R-3m菱面体構造を有し、 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_{1-x-y} \text{M}_z \text{O}_2$ （ただし、 x は0.9≤ x ≤1.2、 y は0.40≤ y ≤0.60、 z は0≤ z ≤0.2であり、MはFe、Co、Cr、Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物と、R-3m菱面体構造を有し、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ （ただし、 x は0.9≤ x ≤1.1である。）で表されるリチウム-コバルト複合酸化物との混合物からなることを特徴として

いる。

【0010】本発明において、上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物はR-3m菱面体構造であることが好ましい。なお、yが0.40未満であると安定なR-3m菱面体構造をとりにくくなるので好ましくない。また、yが0.60を超えると安全性が低下するので好ましくない。yは特に好ましくは0.45~0.55が採用される。xは容量発現のため、0.9≤x≤1.2が採用される。

【0011】このリチウムニッケルーマンガンM複合酸化物に対し、さらにFe、Co、Cr、Alのいずれかの原子を加えることにより、充放電サイクル耐久性、安全性、容量等の向上が図れる。M原子の添加量zは0~0.2で、好ましくは0.01~0.18、特に好ましくは0.05~0.16である。

【0012】本発明で用いるもう一方の上記リチウム複合酸化物は、R-3m菱面体構造を有し、Li_xCoO₂（ただし、xは0.9≤x≤1.1である。）で表されるリチウムコバルト複合酸化物である。また、このリチウムコバルト複合酸化物に対して、充放電サイクル耐久性や放電特性改良のため、さらにカルシウム、マグネシウム、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウムなどの金属をコバルトに対して原子比で0.001~5%添加し、例えばリチウムコバルトカルシウム複合酸化物としてもよい。

【0013】本発明において、上記混合物中の上記リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物の含有量は20~70重量%であることが好ましい。上記含有量が20重量%未満であるとリチウム電池の安全性が乏しくなり、高価なコバルト酸リチウムの使用量が多くなるので好ましくない。また、上記含有量が70重量%を超えるとリチウム二次電池の高電流放電特性が低下したり、容量が低下するので好ましくない。特に好ましい上記含有量は30~60重量%である。

【0014】本発明において、上記複合酸化物の混合物粉末は粉末のみを1t/cm³の圧力でプレス充填したときの粉体プレス密度が3.0g/cm³以上であることが好ましい。これによれば、上記混合物をスラリーとなして集電体アルミ箔に塗工・乾燥・プレスした際に体積当たりの容量を高くすることができる。特に好ましくは粉体プレス密度は3.15g/cm³以上である。

3.0g/cm³以上の粉体プレス密度は、混合物粉体の粒径分布を適正化することにより達成される。すなわち、粒径分布に幅があり、少粒径の体積分率が20~50%であり、大粒径の粒径分布を狭くすること等により高密度化が計られる。

【0015】本発明の混合物を用いると、混合に用いたそれそれの単独のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合より、容量、安全性のバランスが向上した電池性能が発現できる。また、単独のリチウム遷移金属化合物か

らなり、かつ、混合に用いた遷移金属元素含量と同じである正極活性物質を用いた場合より容量と安全性並びに充放電サイクル安定性の優れた電池性能を得ることができる。かかる、物理的混合物の方が単独物質より優れる原因は明らかではないが、リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物（Ni/Mn=0.6/0.4~0.4/0.6）が特段に安全性が高く、容量の発現性が比較的良好いため、混合により相乗効果が発現したものと考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に用いる結晶構造が菱面体のR-3mからなる、Li_xNi_yMn_{1-y}_zM_zO₂（リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物）製法としては、例えばマンガン化合物とリチウム化合物とニッケル化合物の混合物を不活性ガス雰囲気下あるいは大気中で固相法500~1000°C焼成すること、500~850°Cでの溶融塩法が挙げられる。

【0017】また、本発明に用いる結晶構造が菱面体層状岩塩型構造からなる、リチウムニッケルーマンガン-M複合酸化物は、例えばニッケルーマンガン-金属元素からなる複合酸化物あるいは複合水酸化物とマンガン化合物とリチウム化合物の混合物を酸素ガス含有雰囲気下で固相法500~1000°C焼成すること、500~850°Cのリチウム含有溶融塩中にニッケルーマンガン-金属元素M含有化合物を添加する溶融塩法により得ることができる。

【0018】ニッケル源原料としては、酸化物（NiOなど）、水酸化物（Ni(OH)₂）、オキシ水酸化物（NiOOH）などが挙げられる。マンガン源原料としては、酸化物（Mn₂O₃、MnO、MnO₂など）、これら酸化物の水和物、オキシ水酸化物などが挙げられる。マンガン源原料としては、3価のマンガンの化合物がより好ましい。これらのマンガン源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】金属元素（M）源原料としては、単体金属、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硝酸塩等が使用される。これらの金属元素（M）源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】本発明の混合物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッテンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明の混合物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびプレス圧延せしめて正極活性物質層を正極集電体上に形成する。

【0021】本発明のリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エスチルが好ましい。炭酸エスチ

ルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エスチルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エスチルとしてはシメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソブロピルカーボネート等が例示される。

【0022】本発明では、上記炭酸エスチルを単独でまたは2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活性物質の材料によつては、鎖状炭酸エスチルと環状炭酸エスチルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社カイナー）、フッ化ビニリデン-バーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体等を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としてもよい。

【0023】溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0mol/lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。セバレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

【0024】本発明における負極活性物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料である。これらの負極活性物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金屬、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0025】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨脹黒鉛、繊維状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0026】本発明における正極および負極は、活性物質を有機溶媒と混練してスラリとし、このスラリを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底四角形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0027】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例1～8および

比較例1～4について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0028】《実施例1》硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱・乾燥により、ニッケル-マンガン共沈水酸化物（ニッケル：マンガン原子比=1:1）を得た。このニッケル-マンガン共沈水酸化物を550°C大気中で焼成・粉碎し、ニッケル-マンガン酸化物粉末を得た。ニッケル-マンガン酸化物粉末と炭酸リチウム粉末を混合し、800°Cで窒素ガス雰囲気中で焼成・粉碎して平均粒径4μmの $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuK α によるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。また、酸化コバルト粉末と炭酸リチウム粉末を乾式混合し、大気中で820°C5時間焼成して粉碎・分級して平均粒径7μmの LiCoO_2 粉末を得た。この粉末のCuK α によるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1N/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めたところ、3.17g/cm³であった。この混合物粉末とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを3/10/7の重量比でN-メチルピロリドン加えつつボールミル混合し、スラリーとした。このスラリーを厚さ20μのアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、150°Cにて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかしる後には一輪プレス圧延をして正極体を得た。セバレータには厚さ25μの多孔質ポリエチレンを用い、厚さ300μの金属リチウム箔を負極に用い負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には1M-LiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立た。25°Cの温度雰囲気下において、1mAで終止電圧4.3Vで充電し、定電流5mA(放電率1C)にて2.7Vまで放電して高電流放電特性を調べる一方、1mAで終止電圧4.3Vで充電し、定電流1mA(放電率0.2C)にて2.7Vまで放電する充放電サイクル試験を20回行ない、2回充放電後の初期放電容量と20回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。また、電池安全性評価のため、4.3V充電後のセルを解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、示差走査熱量測定装置を用い、昇温せしめた時の発熱開始温度を求めた。その結果、初期容量は143mA·h/g、1C容量/0.2C容量は93%、容量維持率は94%、発熱開始温度は203°Cであった。

【0029】《実施例2》リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比を0.6:0.40とした $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は145mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.2%、容量維持率は9.4%、発熱開始温度は19.8°Cであった。

【0030】《実施例3》リチウムニッケルーマンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比が0.50:0.50である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で40:60の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は150mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.4%、発熱開始温度は19.5°Cであった。

【0031】《実施例4》リチウムニッケルーマンガン複合酸化物のニッケルとマンガンの原子比を0.55:0.45とした $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で30:70の割合で混合した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は148mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は18.5°Cであった。

【0032】《実施例5》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸コバルト（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活性物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塗型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3、1.5g/cm³であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は148mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.1°Cであった。

【0033】《実施例6》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸クロム（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活性物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塗型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3、1.4g/cm³であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および

電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は149mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.3%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.9°Cであった。

【0034】《実施例7》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸鉄（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活性物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塗型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3、1.5g/cm³であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は143mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.3%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.6°Cであった。

【0035】《実施例8》上記実施例1の硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比1:1）混合水溶液に代えて、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸アルミニウム（モル比9:9:2）混合水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして正極活性物質として平均粒径5μmの $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R=3m菱面体層状岩塗型構造であることが判った。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを重量比で50:50の割合で混合し、この混合物粉末を1t/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めた結果3、1.5g/cm³であった。そして、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価したところ、初期容量は141mA h/g、1C容量/0、2C容量は9.4%、容量維持率は9.5%、発熱開始温度は20.6°Cであった。

【0036】《比較例1》上記実施例1において使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は130mA h/g、1C容量/0、2C容量は8.5%、容量維持率は9.2%、発熱開始温度は23.0°Cであった。

【0037】《比較例2》硫酸ニッケルと硫酸マンガン（モル比0.70:0.30）混合水溶液に、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱・乾燥により、ニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物（ニッケル：マンガン原子比=0.70:0.30）を得た。このニッケルーアンガマン共沈水酸化物を550°Cで大気中で焼成・粉碎し、ニッケルーアンガマン酸化物粉末を得た。このニッケルーアンガマン酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、480°Cで焼

成し、さらに大気中で800°Cで焼成・粉碎してLiNi_{0.8}Mn_{0.8}O₂を合成した。このLiNi_{0.8}Mn_{0.8}O₂を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は17.0 mAh/g、1C容量/0.2C容量は8.6%、容量維持率は91%、発熱開始温度は200°Cであった。

【0038】(比較例3) 上記実施例1において使用したLiCoO₂を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は15.1 mAh/g、1C容量/0.2C容量は9.5%、容量維持率は95%、発熱開始温度は15.6°Cであった。

【0039】(比較例4) 硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガン(モル比0.25:0.50:0.25)混合水溶液に、アンモニア水と水酸化ナトリウム水溶液を加えて共沈させ、150°Cで加熱・乾燥により、ニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物(ニッケ

ルーコバルト:マンガン原子比=0.25:0.50:0.25)を得た。このニッケルーコバルトーマンガン共沈水酸化物を550°Cで大気中で焼成・粉碎し、ニッケルーコバルトーマンガン酸化物粉末を得た。このニッケルーコバルトーマンガン酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、480°Cで焼成し、さらに大気中で800°Cで焼成・粉碎してLiNi_{0.8}Co_{0.8}Mn_{0.8}O₂を合成した。このLiNi_{0.8}Co_{0.8}Mn_{0.8}O₂を単独で使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。その結果、初期容量は16.0 mAh/g、1C容量/0.2C容量は8.6%、容量維持率は87%、発熱開始温度は18.7°Cであった。

【0040】参考として、次表に上記実施例1～8および比較例1～4で用いた複合酸化物と評価結果をまとめて示す。

【表1】

	第1活性質	混合比 (%)	第2活性質	混合比 (%)	容量 (mAh/g)	1C容量/0.2C容量 (%)	充放電持率 (%)	充放電開始温度 (℃)
実施例1	LiNi _{0.8} Mn _{0.8} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.43	9.3	9.4	203
実施例2	LiNi _{0.8} Mn _{0.4} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.45	9.2	9.4	198
実施例3	LiNi _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	40	LiCoO ₂	60	1.50	9.4	9.4	196
実施例4	LiNi _{0.8} Mn _{0.46} O ₂	30	LiCoO ₂	70	1.48	9.4	9.5	185
実施例5	LiNi _{0.8} Mn _{0.43} C _{0.10} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.48	9.4	9.5	201
実施例6	LiNi _{0.8} Mn _{0.43} Cr _{0.10} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.49	9.3	9.5	203
実施例7	LiNi _{0.8} Mn _{0.43} Fe _{0.10} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.43	9.3	9.5	206
実施例8	LiNi _{0.8} Mn _{0.46} Al _{0.10} O ₂	50	LiCoO ₂	50	1.41	9.4	9.5	206
比較例1	LiNi _{0.8} Mn _{0.8} O ₂	100	—	—	1.30	8.5	9.2	230
比較例2	LiNi _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	100	—	—	1.70	8.6	9.1	200
比較例3	—	—	LiCoO ₂	100	1.51	9.5	9.5	156
比較例4	LiNi _{0.2} Co _{0.8} Mn _{0.8} O ₂	100	—	—	1.60	8.8	8.7	187

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、リチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活性物質層を備えたリチウム二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物に本発明の混合物を用いることにより、混合で用いたそれぞれの単独のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合よ

り、高電流放電特性、容量、安全性のバランスが向上した電池性能が発現できる。

【0042】また、単独のリチウム遷移金属化合物からなり、かつ、混合で用いた遷移金属元素含量と同じである正極活性物質を用いた場合より容量と安全性並びに充放電サイクル安定性の優れた電池性能を得ることができ

る。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 貴志 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミクミカル株式会社内	F ターム(参考) SH029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 0316 0317 H301 H302 H308 H313
(72)発明者 三原 卓也 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミクミカル株式会社内	SH050 AA02 AA08 AA15 BA17 CA08 CA09 CB07 CB12 EA10 EA24 FA17 FA19 HA01 HA02 HA08 HA13